

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-222219

(43)Date of publication of application : 30.08.1996

(51)Int.Cl. H01M 4/58  
H01M 4/02  
H01M 10/40

(21)Application number : 07-025069

(71)Applicant : YUASA CORP

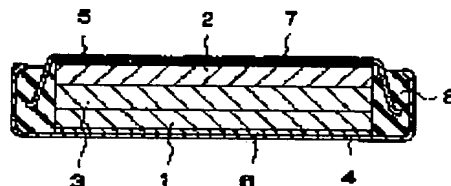
(22)Date of filing : 14.02.1995

(72)Inventor : INAMASU TOKUO  
KURIYAMA KAZUYA  
IGUCHI TAKAAKI

**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a nonaqueous electrolyte battery which has an excellent preserving property and large energy density, by covering a center layer which consists of a compound to store and discharge an alkaline metal, by a surface layer which consists of compound different from the center layer.

**CONSTITUTION:** The surface of a center layer consisting of compound which can store and discharge alkaline metal reversely is covered by a surface layer consisting of at least one sort of compound different from the center layer, to form a positive electrode active material. This positive electrode 1 is pressure contacted to a positive electrode can 4 attaching a positive electrode collector 6. On the other hand, a negative electrode 2 is pressure contacted to a negative electrode can 5 through a negative electrode collector 7. A nonaqueous electrolyte battery is formed by using the positive electrode 1, the negative electrode 2, electrolyte liquid, and a separator 3. The compound of the center layer of the positive electrode active material is made by oxide having at least the  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> structure or oxide having a spinal structure. As compound to form the surface layer, metal oxide, boride, carbide, or the like is used.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 25.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3536944

[Date of registration] 26.03.2004

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-222219

(43) 公開日 平成8年(1996)8月30日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58		H 0 1 M	4/58
	4/02			4/02
	10/40			10/40
				C
				Z

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-25069

(22) 出願日 平成7年(1995)2月14日

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション  
大阪府高槻市城西町6番6号

(72) 発明者 稲益 徳雄

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ  
アサコーポレーション内

(72) 発明者 栗山 和哉

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ  
アサコーポレーション内

(72) 発明者 井口 陸明

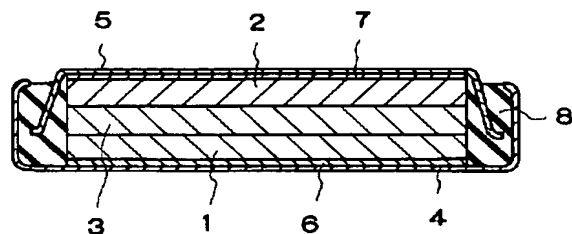
大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ  
アサコーポレーション内

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

【目的】 保存特性に優れ、エネルギー密度の大きい長寿命の非水電解質電池を提供することを目的とする。

【構成】 アルカリ金属を可逆的に吸蔵放出可能な化合物からなる中心層と、中心層を構成する化合物とは異なる少なくとも一種以上の化合物からなる表面層で形成されている正極活物質を用いる非水電解質電池とすることで、上記目的を達成できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ金属を可逆的に吸蔵放出可能な化合物からなる中心層と、中心層を構成する化合物とは異なる少なくとも一種以上の化合物からなる表面層で形成されている正極活物質を用いることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 前記アルカリ金属を可逆的に吸蔵放出可能な化合物が、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$  構造を有する酸化物又はスピネル構造を有する酸化物である請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】 前記 $\alpha\text{-NaFeO}_2$  構造を有する酸化物が、 $\text{LiCoO}_2$  である請求項2記載の非水電解質電池。

【請求項4】 前記 $\alpha\text{-NaFeO}_2$  構造を有する酸化物が、 $\text{LiNiO}_2$  である請求項2記載の非水電解質電池。

【請求項5】 前記スピネル構造を有する酸化物が、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  である請求項2記載の非水電解質電池。

【請求項6】 前記表面層を形成する化合物が、金属酸化物又は金属複合酸化物である請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項7】 前記表面層を形成する化合物が、ホウ化物である請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項8】 前記表面層を形成する化合物が、炭化物である請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項9】 前記表面層を形成する化合物が、窒化物である請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項10】 前記表面層を形成する化合物が、ケイ化物である請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項11】 前記表面層を形成する化合物が、単一金属又は合金である請求項1記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は非水電解質電池に関するもので、さらに詳しくはその正極活物質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、高エネルギー密度化のために作動電圧が4V前後を示す活物質や長寿命化のために負極に炭素材料を用いる電池などが注目を集めている。長寿命化のため負極に炭素材料を用いる場合であっても、正極の作動電圧が高いものでなければ高エネルギー密度電池が得られにくいということから $\text{LiCoO}_2$  や $\text{LiNiO}_2$  等の、 $\text{LiMO}_2$  で示される層状構造を有する酸化物または $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等の、 $\text{LiM}_2\text{O}_4$  で示されるスピネル構造を有する酸化物が提案され、すでに一部実用化されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記のような $\alpha\text{-NaFeO}_2$  構造を有する酸化物、またはスピネル構造を有

する酸化物は、その表面が活性であるため、充電末期に表面で電解液の分解や、混入水分との反応により、自己放電することが知られている。例えば、電解液の分解ではガス発生が生じ電池の膨れや、電池内部抵抗の増大により機器の破損や十分な特性が得られないという問題が生じた。

【0004】また、上記のようなアルカリ含有型の酸化物が水分によって分解した生成物は、強アルカリ性であり、電解液やバインダーを分解し充放電効率やサイクルによる容量の低下が起こる。この水分による強アルカリ生成反応は不可逆であり、一旦水分との反応が起これば、単なる水分除去では強アルカリ成分を除くことができない。その上、この問題を解決するには、水分管理を十分に行う必要があるが、その実施には電池組立工程を乾燥空気雰囲気下で行う必要があり、コスト高につながる。

【0005】一方、上記のような正極活物質は通常電子伝導性に乏しく、正極活物質以外にカーボンブラック等の導電剤を添加することが必要であった。したがって、電極の活物質充填密度を上げられず単位重量及び単位体積当りの容量が低下するという問題もあった。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は上記問題点を鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、保存特性に優れた、エネルギー密度の大きい長寿命の非水電解質電池を提供することにある。

【0007】上記課題について鋭意検討した結果、問題点を解決する手段として、アルカリ金属を可逆的に吸蔵放出可能な中心層化合物の表面を、電解液や水分に不活性で、かつ、電子伝導性、イオン伝導性を有するような表面層を形成する化合物で覆われた活物質を用いることで、上記のような問題が解決できることが分かった。ただし、本明細書で表記される表面層と、中心層化合物は単に別化合物を接触させた、例えば混合による付着とは異なる。

【0008】また、本発明中でいうアルカリ金属を可逆的に吸蔵放出可能な化合物が、少なくとも $\alpha\text{-NaFeO}_2$  構造またはスピネル構造を有する酸化物であり、具体的には $\alpha\text{-NaFeO}_2$  構造またはスピネル構造を有する酸化物として、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0009】表面層を形成する化合物が金属酸化物、金属複合酸化物、ホウ化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、金属または合金であるり、具体的には、表面層を形成する金属酸化物、金属複合酸化物として $\text{CoO}$ 、 $\text{CrO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{NbO}$ 、 $\text{NbO}_2$ 、 $\text{OsO}_2$ 、 $\text{PtO}_2$ 、 $\text{ReO}_2$ 、 $\text{ReO}_3$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{LiTiO}_2$ 、 $\text{TiO}$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}$

、 $O_2$ 、 $Ti_2O_3$ 、 $Ti_2O_4$ 、 $Ti_3O_5$ 、 $W$   
 $O_2$ 、 $W_{10}O_{29}$ 、 $V_2O_5$ 、 $V_4O_{10}$ 、 $V_5O_{15}$ 、 $V_6O_{18}$ 、 $V_7O_{19}$ 、 $V_8O_{22}$ 、 $V_9O_{25}$ 等、ホ  
 ウ化物として $CrB_2$ 、 $HfB_2$ 、 $MoB$ 、 $NbB$ 、 $TaB$ 、 $TiB_2$ 、 $ZrB_2$ 等が、炭化物として $B_4C$ 、  
 $HfC$ 、 $MoC$ 、 $NbC$ 、 $SiC$ 、 $TaC$ 、 $TiC$ 、 $UC$ 、 $VC$ 、 $WC$ 、 $ZrC$ 等が、窒化物として $BN$ 、 $NbN$ 、 $TaN$ 、 $TiN$ 、 $VN$ 、 $ZrN$ 等が、ケイ物として  
 $MoSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi$ 、 $TiSi_2$ 、 $VS$   
 $i_2$ 、 $WSi_2$ 等が、単一金属または合金として $Ag$ 、  
 $Al$ 、 $Au$ 、 $Cu$ 、 $Ni$ 、 $Ti$ 、 $SUS$ 等が挙げられる  
 が、これらに限定されるものではない。

【0010】正極活物質を、中心層と一種以上の表面層  
 を形成する方法としては、焼成により表面に焼き付ける  
 方法、化学的に活物質表面を処理する方法、電気化学的  
 に活物質表面に析出させる方法、蒸着により表面をコー  
 トする方法、微粉末に機械的エネルギーを与えて中心層  
 となる化合物に強固な表面融合を起こさせる方法等が挙  
 げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0011】

【作用】本発明の正極活物質は、アルカリ金属を可逆的  
 に吸蔵放出可能な活物質の表面にその活物質とは異なる  
 化合物が形成されている。つまり、活物質の活性な表面  
 が活物質とは異なる化合物で覆われていることで、電解  
 液や電解液の混入水分との直接的な反応が抑えられ、そ  
 の結果自己放電が抑制される。さらに充電末期に起こる  
 電解液の分解も抑制されることで、ガス発生に伴う電池  
 の膨れがみられず、電池内部抵抗も増大しない。よっ  
 て、この電池を使用した場合の機器の破損を防ぐことが  
 でき、安定した特性が得られる。また、水との反応によ  
 って生じる強アルカリ性の分解生成物も抑制されるの  
 で、電解液やバインダーの分解が抑制され、この結果充  
 放電容量が大きく、充放電効率やサイクル特性も向上す  
 る。

【0012】さらに、電子伝導性の化合物を表面に配置  
 することで、粒子間の電子伝導性が向上する。したがっ  
 て、導電剤の添加量を減らすまたは無くすることがで  
 き、単位重量及び単位体積当りの容量が向上する。

#### 【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例について以下に説明す  
 る。

【0014】（実施例1）正極活物質の中心層となる化  
 合物の合成として、層状構造を有するリチウム複合酸化  
 物である $LiNiO_2$ の場合を例にとる。 $LiOH \cdot H$   
 $_2O$ 、 $NiCO_3$ とを $Li:Ni$ のモル比が1.03:  
 1.00となるように秤量、混合し、酸素中、750℃  
 で20時間焼成した。焼成後、5重量%の $IrO_2$ 、微粉  
 末に機械的エネルギーを与え上記中心層化合物表面に融  
 合し正極活物質とした。得られた正極活物質の表面に $Ir$   
 $O_2$ 層が確認された。

【0015】この正極活物質を用いて次のようにしてコ  
 イン型リチウム二次電池を試作した。正極活物質とアセ  
 チレンブラックとポリテトラフルオロエチレン粉末とを  
 重量比80:16:4で混合し、トルエンを加えて十分  
 混練した。これをローラープレスにより厚み0.8mm  
 のシート状に成形した。このローラープレスについては  
 大気中で行った。この正極シートの充填率は34%であ  
 った。次にこのシートを直径16mmの円形に打ち抜き  
 減圧下200℃で15時間熱処理し正極1を得た。正極  
 1は正極集電体6の付いた正極缶4に圧着して用いた。  
 負極2は、厚み0.3mmのリチウム箔を直径15mm  
 の円形に打ち抜き、負極集電体7を介して負極缶5に圧  
 着して用いた。エチレンカーボネートとジエチルカーボ  
 ネートとの体積比1:1の混合溶剤に $LiPF_6$ を1m  
 ol/l溶解した電解液を用い、セパレータ3にはポリ  
 プロピレン製微多孔膜を用いた。上記正極、負極、電解  
 液及びセパレータを用いて直径20mm、厚さ1.6m  
 mのコイン型リチウム電池を作製した。この電池をA1  
 とする。

20 【0016】（実施例2）正極活物質とアセチレンブラ  
 ックとポリテトラフルオロエチレン粉末とを重量比で9  
 4:2:4で混合する以外は上記実施例1と同様にして  
 電池を作製した。この電池をA2とする。この電池に用  
 いた正極シートの充填率は53%であった。

【0017】（実施例3）焼成後 $IrO_2$ 、微粉末を機械  
 的エネルギーを与えて融合する代わりに、 $TiB_2$ 、微粉  
 末を融合すること以外は上記実施例1と同様にして電池  
 を作製した。得られた正極活物質の表面には、 $TiB_2$   
 層が確認された。この電池をA3とする。

30 【0018】（実施例4）焼成後 $IrO_2$ 、微粉末を機械  
 的エネルギーを与えて融合する代わりに、 $TiC$ 微粉末  
 を融合すること以外は上記実施例1と同様にして電池を  
 作製した。得られた正極活物質の表面には、 $TiC$ 層が  
 確認された。この電池をA4とする。

【0019】（実施例5）焼成後 $IrO_2$ 、微粉末を機械  
 的エネルギーを与えて融合する代わりに、 $TiN$ 微粉末  
 を融合すること以外は上記実施例1と同様にして電池を  
 作製した。得られた正極活物質の表面には、 $TiN$ 層が  
 確認された。この電池をA5とする。

40 【0020】（実施例6）焼成後 $IrO_2$ 、微粉末を機械  
 的エネルギーを与えて融合する代わりに、 $TiSi_2$ 、微  
 粉末を融合すること以外は上記実施例1と同様にして電  
 池を作製した。得られた正極活物質の表面には、 $TiS$   
 $i_2$ 層が確認された。この電池をA6とする。

【0021】（実施例7）焼成後 $IrO_2$ 、微粉末を機械  
 的エネルギーを与えて融合する代わりに、活物質焼成前  
 に $Fe_2O_3$ を5重量%添加し、 $LiNiO_2$ 、表面に焼  
 き付ける事以外は上記実施例1と同様にして電池を作製  
 した。得られた正極活物質の表面には、 $Fe_2O_3$ 層が  
 50 確認された。この電池をA7とする。

【0022】(実施例8) 焼成後 $\text{IrO}_2$ 、微粉末を機械的エネルギーを与えて融合する代わりに、活物質焼成後、金を蒸着すること以外は上記実施例1と同様にして電池を作製した。得られた正極活物質の表面には、Au層が確認された。この電池をA9とする。

【0023】(比較例1) 焼成後無処理のまま正極活物質とすること以外は上記実施例1と同様にして電池を作製した。この電池に用いた正極シートの充填率は35%だった。

【0024】このようにして作製した電池A1～A9、\*10 【表1】

電池	1サイクル(mAh) 充電容量放電容量		10サイクル(mAh) 充電容量放電容量		容量保持率(%)	膨れの有無
A1	65	64	62	62	95	無し
A2	96	93	90	90	92	無し
A3	63	61	59	59	94	無し
A4	63	60	58	58	96	無し
A5	64	62	59	59	94	無し
A6	64	62	58	58	94	無し
A7	63	62	59	58	94	無し
A8	63	63	59	59	96	無し
A9	64	62	60	59	95	無し
B1	52	45	35	34	70	有り

【0027】表1から分かるように本発明による電池A1～A9は比較電池B1に比べて30日間保存後の容量保持率が優れている。つまり、活物質の活性な表面が活物質とは異なる化合物で覆われていることで、電解液や電解液の混入水分との直接的な反応が抑えられた事が分かる。また、30日間保存後の電池の膨れが見られないことで、充電末期に起こる電解液の分解が抑えられ、ガス発生が起こらなかった事が伺える。また、電池A1～A9は比較電池B1に比べて初期充放電容量が大きく、充放電効率も優れている。また、10サイクル後の容量の減少が小さかった。つまり、水との反応によって生じる強アルカリ性の分解生成物が抑制され、電解液やバイ

【0028】またA1、A2、及びB1を比べると、充填率が向上し、その結果充放電容量が増大することが分かる。つまり、表面層が粒子間の電子伝導を助け、導電剤なしでも十分な特性が得られ、単位体積当りの容量が向上することが分かる。

【0029】なお、本発明は上記実施例に記載された活

\* B1を用いて充放電サイクル試験を行った。試験条件は、充電電流3mA、充電終止電、電サイクル試験を行った。試験条件は、充電電流3mA、充電終止電圧4.2V、放電電流3mA、放電終止電圧3.0Vとした。さらに、充電末状態で常温30日間保存し、その容量保持率、及び電池の膨れを測定した。

【0025】これら作製した電池の充放電試験、及び容量保持率の結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

※物質の出発原料、製造方法、正極、負極、電解質、セパレータ及び電池形状などに限定されるものではない。また、負極に炭素材料を用いるものや、電解質、セパレータの代わりに固体電解質を用いるものなどにも適用可能である。

【0030】

【発明の効果】本発明は上述の如く構成されているので、保存特性に優れ、エネルギー密度の大きい、長寿命の非水電解質電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に係るコイン型リチウム二次電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極缶
- 5 負極缶
- 6 正極集電体
- 7 負極集電体
- 8 絶縁パッキング

【図1】

